

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—161415

① Int. Cl.³
C 08 F 36/04
8/04

識別記号

庁内整理番号
6681—4 J
7308—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)9月12日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑤ 不飽和ポリマー中の炭素-炭素二重結合の水素化方法

① 特 願 昭59—32274

② 出 願 昭59(1984)2月22日

優先権主張 ③ 1983年2月22日 ③ 米国(US)
③ 468816

⑦ 発 明 者 ローソン・ギブソン・ワイドマン

アメリカ合衆国オハイオ州4427
8タルマツジ・ノース・ビレッ
ジ・ビユー82

⑧ 出 願 人 ザ・グッドイヤー・タイヤ・ア
ンド・ラバー・カンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州アク
ロン・イースト・マーケット・
ストリート1144

⑨ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明 細 書

1 [発明の名称]

不飽和ポリマー中の炭素-炭素二重結合の水素化方法

2 [特許請求の範囲]

1. 5から100重量%の共役ジエンモノマー単位と95から0重量%のエチレン系不飽和モノマー単位とからつくられる不飽和ポリマーの炭素-炭素二重結合を水素化する方法であつて；(a)ラテックス形態にある不飽和ポリマーを(1)酸素、空気およびヒドロペーオキサイドから成る群から選ばれた酸化剤、(2)ヒドラジンおよびその水和物とから選ばれた還元剤、並びに(3)金属イオン活性化剤、と混合し、(b)この混合物を0℃から反応混合物の還流温度までの温度へ加熱する；ことから成る水素化方法。

2. 不飽和ポリマーがポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン/ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル/ブタジエンコポリマー、ブタジエン/イソブレンコポリマー、イソブレン/イソ

ブチレンコポリマーおよび天然ゴムから成る群から選ばれた、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. ラテックス形態の不飽和ポリマーの濃度が1から70重量%である、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

4. 反応温度が20℃から150℃である、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

5. 酸化剤が過酸化水素である、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 金属活性化剤が銅、鉄、コバルト、鉛、ニッケル、銀および錫から成る群から選ばれた金属の塩である、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

7. 不飽和ポリマーを(1)酸化剤、(2)還元剤、および(3)金属イオンと0℃から反応混合物の還流温度の温度において混合することから成る、5から100重量%の共役ジエンモノマー単位と95から0重量%のエチレン系不飽和モノマー単位とからつくられる不飽和ポリマーの炭素-炭素二重結合を水素化する方法であつて、水性またはラテックス形態のポリマーを水素化することを特徴とす

る前記水素化方法。

8. 不飽和ポリマーがポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン/ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル/ブタジエンコポリマー、ブタジエン/イソブレンコポリマー、イソブレン/イソブチレンコポリマーおよび天然ゴムから成る群から選ばれる、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. ラテックス形態のポリマー濃度が1から70重量%である、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

10. 反応温度が20℃から150℃である、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

11. 酸化剤が過酸化水素である、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

12. 金属塩活性化剤が銅、鉄、コバルト、鉛、ニッケル、銀および錫から成る群から選ばれる金属の塩である、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

13. ラテックス形態の不飽和ポリマーを、(a)(1)ハイドロパーオキサイドから成る群から選ばれる

酸化剤と(2)ヒドラジンおよびその水和物から選ばれる還元剤と混合し、(b)この混合物を0℃から反応温度の選流温度までの温度へ加熱する、ことから成る；不飽和ポリマーの炭素-炭素二重結合の水素化方法。

14. ラテックス形態の不飽和ポリマーの濃度が1から70重量%である、特許請求の範囲第13項に記載の方法。

15. 反応温度が20℃から150℃である、特許請求の範囲第13項に記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

技術分野

本発明は不飽和ポリマーの炭素-炭素二重結合の水素化方法に関するものである。本発明の方法は酸化性劣化に対するより大きい抵抗性と熱的劣化に対するより大きい抵抗性をもつポリマー物質を提供する。

背景

ある種の触媒がジエンポリマーの炭素-炭素二重結合の水素化を触媒することは知られている。

ポリマーの不飽和結合はポリマー性質改善の目的で水素化される。しかし、ポリマーの固有の性質がこの水素化の結果劣化する場合には水素化によってポリマーを変成することには意味がない。例えば、スチレン/ブタジエンのランダムまたはブロックコポリマーの変成するときにはスチレンのベンゼン環を水素化する限り、ポリマーはそのゴム状性質を失なう。アクリロニトリル/ブタジエンのランダムまたはブロックコポリマーの場合には、水素化の結果としてのニトリル基の還元はコポリマーの油抵抗性を著しく減少する。従つて、ポリマーをこのように変成する場合においては、オレフィン性炭素-炭素二重結合のみを選択的に水素化することが必要である。

白金およびパラジウムのような貴金属は水素化における触媒としてしばしば用いられる。これらの貴金属は高価であるので、選択的水素化を実施するときにはできる限りの最少量で使用される。

H. J. ハーウッドらによる不飽和ポリマー水素化用の反応剤としてのジイミド [Die Makromoleku-

lare Chemie, 163, 1-12頁(1973年)]の論文はp-トルエンスルホンヒドラジンからその場で発生されるジイミドによる各種ブタジエンポリマーおよびポリイソブレンの水素化を開示している。最良の結果は濃厚ポリマー溶液を5倍過剰のp-トルエンスルホンヒドラジドと一緒に加熱するとき得られた。

L. A. マンゴーおよびR. W. ランツによる、ジイミドによる不飽和ポリマーの水素化 [Die Makromolekulare Chemie, 163, 13-36頁(1973年)]の論文は一連の不飽和ポリマー基体を、芳香族溶剤中の昇温(110から160℃)におけるp-トルエンスルホンヒドラジドの熱分解から形成されるジイミドで均質水素化することを開示している。

米国特許第4,337,329号は共役ジエンポリマーの接触水素を開示しており、その場合、改良は多孔質粉状または粒状の担体から成り、白金と周期表のIa, IIa, IIIa, IVb, Va, およびVIa族の金属から成る群から選ばれる少くとも一つの金属との両者、ゲルマニウムおよびアンチモン、をその

上に粗持した触媒を用いることから成る。

ポリマーの水素化は高度に活性の化学品または不均質触媒の使用を必要とする技法によつて便利に達成されてきたが、これらの化学品および触媒は取扱と応用に特徴的な問題をもっている。従つて、何れの制約もなしにラテックス形態のポリマーをうまく水素化できる工程は現在ポリマー水素化に用いられている技法に対して有意義で有用な追加を行うはずである。従来法は、不飽和ポリマーの炭素-炭素二重結合が酸化物、還元剤および金属活性化剤をラテックス形態のポリマーへ添加することによつて水素添加される本発明の方法を暗示または開示していない。

発明の開示

5から100重量%の共役ジエンモノマー単位と95から0重量%のエチレン性不飽和モノマー単位とからつくられる不飽和ポリマーの炭素-炭素二重結合を水素化する方法が開示されており、その方法は、(a)ラテックス形態の不飽和ポリマーを(1)酸素、空気およびハイドロペーオキサイド類

から成る群から選ばれる酸化剤、(2)ヒドラジンおよびその水和物から選ばれる還元剤、および(3)金属イオン活性化剤と組合せ、(b)この混合物を0℃から反応混合物の還流温度までの温度へ加熱することから成る。

また、不飽和ポリマーを(1)酸化剤、(2)還元剤、および(3)金属イオンと0℃から反応混合物の還流温度までの温度において組合せることから成り、その改良が水性またはラテックスの形態にあるポリマーを水素化することから成る、5から100重量%の共役ジエンモノマーと95から0重量%のエチレン性不飽和モノマーとからつくられる不飽和ポリマーの炭素-炭素二重結合を水素化する方法も開示されている。

さらに、(a)ラテックス形態の不飽和ポリマーを(1)ハイドロペーオキサイド類から成る群から選ばれる酸化剤および(2)ヒドラジンとその水和物から選ばれる還元剤と一緒に組合せ、(b)この混合物を0℃から反応混合物の還流温度までの温度へ加熱することから成る、不飽和ポリマーの炭素-炭素

二重結合を水素化する方法を開示している。

本発明の方法は極めて活性でありかつポリマーの主鎖または側鎖中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化できるポリマー水素化手段を提供する。本発明はポリマーをラテックス形態において水素化できこれが従来法において用いた方法論に対する実質的改善であることを決定した。

本発明において有用である不飽和ポリマーは5から100重量%の共役ジエンモノマー単位と95から0重量%のエチレン性不飽和モノマー単位とで構成される。共役ジエンモノマーの特定の例は1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレンおよび1,3-ペンタジエンであり、エチレン性不飽和モノマーの特定の例はアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルのような不飽和ニトリル、スチレン、(o-, m-, および p-)アルキルスチレンのようなモノビニル芳香族炭化水素、ジビニルベンゼンのようなジビニル芳香族炭化水素、ジイソプロペニルベンゼンのようなジアルケニル芳香族、アクリル酸、メタクリル酸、クロト

ン酸、イタコン酸、マレイン酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、およびメチルメタクリレートのような不飽和カルボン酸およびそのエステル、ビニルピリジン、および酢酸ビニルのようなビニルエステル、を含む。

共役ジエンポリマーは乳化重合、溶液重合または塊状重合のような何れかの製造方法によつてつくつたものであり得る。共役ジエンポリマーの特定の例はポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン/ブタジエン(ランダムまたはブロック)コポリマー、アクリロニトリル/ブタジエン(ランダムまたはブロック)コポリマー、ブタジエン/イソプレンコポリマー、およびイソプレン/イソブチレンコポリマーを含む。

ポリマーを水性乳化重合においてつくり、事前の硬化または有機溶剤の使用なしでラテックス形態で還元することが好ましい。水素化されるべきポリマーがラテックス形態にない場合には、既知の技法によつてポリマーを水性環境の中に置かね

ばならない。

ポリマーのラテックス形態はそのまま水素化してよい。ラテックスの濃度は1から70重量%, 好ましくは1から40重量%の範囲であり得る。酸媒に悪影響を及ぼさない溶剤は何れも少量で存在してよい。

水素化反応は開放または閉鎖容器の中で実施される。反応温度は0℃から300℃、好ましくは20℃から150℃である。100℃より高くない温度が選択的水素化を保証し望ましくない副反応を禁止するために好ましい。圧力容器は必要ではないが、しかし、圧力は大気圧から300kg/cm²の範囲にあることができる。

ヒドラジンによつて還元される金属イオンまたは金属塩は、ハイドロペーオキサイドを使用する時以外は、本発明の水素添加反応における金属開始剤として必要とされる。L. F. アウドリースおよびB. A. オックによる評価、ヒドラジンの化学、(ニューヨーク州ニューヨークのジョン・ワイリー・アンド・サン社、1951年)は多くの金属イ

パラジウム

白金

ポロニウム

セレン

銀

テルル

錫

バナジウム

本発明において有用である酸化剤は酸素、空気および過酸化水素である。その他の酸化剤は商業的に入手できるハイドロペーオキサイド類から選んでよい。代表的なハイドロペーオキサイドはキユミルハイドロペーオキサイド、ヒープテルハイドロペーオキサイド、p-メンタンハイドロペーオキサイドなどである。ヒドラジンを酸化することが知られているその他の商業的に入手できる酸化剤は、沃素、沃素酸イオン、次亜塩素酸イオン、フェリシアナイドイオン、などである。

実施例34から、ハイドロペーオキサイド、特にH₂O₂、は金属開始剤の存在を必要としないが、

特開昭59-161415(4)

オンがヒドラジンと反応し、反応条件に応じて低原子価状態または金属そのものへ還元されることを示している。次のリストはイオンまたは塩がヒドラジンと反応し、従つて本発明において有用である金属の代表的なものである。

アンチモン

砒素

ビスマス

セリウム

クロム

コバルト

銅

金

鉄

鉛

マンガン

水銀

モリブデン

ニッケル

オスミウム

しかし、金属開始剤の使用はハイドロペーオキサイドを使用するとき本発明の方法を妨害しない。

水素化されたポリマーは優れた耐酸性、オゾン抵抗性、熱抵抗性および低湿気候抵抗性をもち、広い範囲の分野において使用できる。

本発明の方法はまたポリマーが大したゲル形成もおこさずに水素添加されるという点において従来法より優れた明確な利点をもっており、更に従来法は環境的に安全でない副生成物を生ずるが、本発明の方法はこれを生じない。

以下の実施例は本発明をより具体的に解説するものである。

実施例 1

上部開放の1Lガラス反応器にテフロン被覆の磁気攪拌棒、温度計、ガス分散管、および反応温度を保つための加熱面を取付けた。反応器へ200gのニトリル-ブタジエンゴム(NBR)ラテックスを装填した。このNBRラテックスは29%の固体を含み、これは約0.5モルのゴムに当る。ゴムはもし必要ならば、重合された、あるいは「組込

まれた1 (build-in) 酸化防止剤を含んでいてもよい。金属開始剤を次にガラス反応器の中へ少量(0.1g CuSO_4) 装填し、続いて100g (2.0モル) のヒドラジン水和物を装填した。但し、無水ヒドラジンも作用できる。空気を攪拌中のラテックス混合物の中へ分散管を通じて870ml/分で注入し熱を加えて反応温度を60℃へ上昇させた。この系に対して化学的に不活性である消泡剤がラテックスの性質と種類に応じてしばしば必要になるが必ずしも必要なものではない。この実施例においては、ナルコ2273消泡剤を必要に応じて3時間にわたって滴状で添加し、これは11滴に及んだ。温度と攪拌速度はまたラテックスの泡を制御するのに必要とする消泡剤量に影響をもつ。3時間の反応時間後、ラテックスを熱処理して金属開始剤を除いた。処理ラテックスの一部を凝固させ還元度の分析のために乾燥した。本実施例においては、約5mlのラテックスを50mlのイソプロパノールで以て凝固させ50-60℃で4時間浴乾燥を行なった。この乾燥ゴムを核磁気共鳴(NMR)

分光分析によるプロトン分析のために重水素クロロホルムの中で溶解し、その場合、オレフィン部分対脂肪族部分の比がポリマー水素化度を測定するのに使用される。本実施例において、非水素化ゴムと比べたこの部分比は大気圧下におけるこのNBRの77%の還元を示した。赤外分光分析はニトリル吸収帯の持続を示し、プミン形成を示さなかった。

実施例 2.

実施例1の反応条件を繰返したが、但し、ヒドラジン水和物対NBRのモル比を50%のヒドラジン水和物を使用することによつて2対1へ下げた。炭素-炭素二重結合の還元度は74%であつた。

実施例 3.

実施例2の反応条件を繰返したが、但し、反応温度を80℃へ上げた。分析では76%のオレフィン還元を示した。

実施例 4.

実施例3の反応条件を繰平したが、但し、ヒドラジン対NBRの2対1のモル比を無水ヒドラジ

ンの添加によつて達成した。このゴムは分析によつて示される通り77%だけ還元された。

実施例 5.

実施例1の反応条件を繰返したが、但し空気流を490ml/分に維持した。分析結果はゴムが73%だけ還元されたことを示した。

実施例 6.

実施例1の反応条件を繰返したが、但し、反応温度を80℃に保つた。ゴムは83%だけ還元された。

実施例 7.

実施例6の反応条件を繰返したが、但し、ヒドラジン対ゴムのモル比を3:1に減らした。分析値はゴムが82%水素化されたことを示した。

実施例 8.

実施例7の条件を繰返したが、但し、反応時間の調節によつて各種段階の水素化が達成され得ることを示すために5mlの液を採取した。次の表は各液を分析することによつて得た結果を示している。

反応時間(時間)	NMRによるオレフィン還元%
0.5	49
1.0	57
1.5	67
2.0	71
2.5	80
3.0	82

このようにして、一連の部分還元ゴムを単に反応時間、温度、ヒドラジン比、空気流、などを変えることによつてつくり出すことができた。

実施例 9.

上部開放の1Lのガラス反応器にテフロン被覆磁気攪拌棒、温度計、ガス分散管および反応温度維持のための加熱面を取付けた。この反応器へ300gのPBR(ポリブタジエンラテックス)を装填した。ポリブタジエンラテックスは19%の固体を含み、これは約1.0モルのゴムに当る。少量の金属開始剤(CuSO_4)を反応器へ装填し(0.1g)、続いて75g(1.5モル)のヒドラジン水和物を装填した。空気を攪拌中の反応混合物の中へ

分散管を通じて870ml/分で注し、反応器を80℃へ加熱した。消泡剤(ナルコ2273)を起泡抑制を必要とするときに滴状で添加した。3時間の反応時間にわたって添加した消泡剤の合計重量は0.07gであつた。ラテックスを熱湯を通して金属開始剤を除いた。湯通したラテックスの一部を過剰のイソプロパノール中で凝固させて浴乾燥した。このゴムをプロトン分析のために重水素クロロホルム中に溶解した。脂肪族部分対オレフィン部分の比較は30%のオレフィン還元を示した。

実施例 10

実施例9の反応条件を繰返したが、但し、ヒドラジン水和物の量を100g(2.0モル)へ増加した。ゴムの分析は42%のオレフィン還元を示した。

実施例 11

反応を実施例10の条件下で実施したが、但し、反応温度を90℃へ上げた。ゴムの分析はオレフィン転化が41%に留まっていることを示した。

実施例 12

実施例 17

反応を実施例16の条件下で実施したが、但し、ヒドラジン水和物の量を75g(1.5モル)へ減らし、ラテックスを150gへ減らした。オレフィン還元量は54%であることを示した。

実施例 18

反応を実施例16の条件下で実施したが、但し、添加水の量を300gへ増し、ラテックスを150gへ減らした。このゴムの分析は68%のオレフィン還元を示した。

実施例 19

実施例12の反応条件に従つたが、但し、ラテックスの量を150gへ減らし、150gの水を添加した。ゴムの分析は45%のオレフィン還元を示した。

実施例 20

上部開放の1Lのガラス反応器にテフロン被覆磁気攪拌棒、温度計、ガス分散管、反応温度維持のための加熱面を取付けた。反応器に200mlのSBR(スチレン/ブタジエン)ラテックスを装填

反応を実施例9の条件下で実施したが、但し、ヒドラジン水和物の量を150g(3.0モル)へ増した。分析は45%のオレフィン還元を示した。

実施例 13

反応を実施例12の条件下で実施したが、但し、金属開始剤の量を2倍にした。分析値は実施例12において得られた結果よりオレフィン還元の増加を示さなかつた。

実施例 14

反応を実施例12の条件下で実施したが、但し、金属開始剤の量を半分に減らした。オレフィン還元量は37%であつた。

実施例 15

実施例12の反応条件を繰返したが、但し、反応温度70℃に維持した。分析は30%のオレフィン還元を示した。

実施例 16

実施例12の反応条件を繰返したが、但し、反応混合物を150mlの水で希釈した。分析は62%のオレフィン還元を示した。

したが、これは20%固形分であり、1.0モル以下のゴムを表わす。CuSO₄ 金属開始剤(0.1g)を添加し、次いで75gのヒドラジン水和物(1.5モル)を添加した。空気を混合中の反応混合物の中へ分散管を通じて870ml/分で注入し、反応器を80℃へ加熱した。ナルコ2273消泡剤を必要に応じて滴状で添加した。反応時間3時間にわたって添加した消泡剤の合計量は0.10gであつた。ラテックスを熱湯を通して金属開始剤を除去した。湯通したラテックスの一部を過剰のイソプロパノール中で凝固させ浴乾燥した。このゴムをプロトン分析のために重水素クロロホルムの中に溶解した。脂肪族部分対オレフィン部分の比較は65%のオレフィン還元を示した。この反応を二回繰返し、両実験ともに62%のオレフィン還元が観察された。

実施例 21

実施例20の反応条件を繰返したが、但し、ヒドラジン水和物の量を100g(4.0モル)へ増した。分析は69%のオレフィン還元を示した。

実施例 22

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、天然ゴム (NR) ラテックスを次の条件下で使用した。このNR ラテックスは固形分が62%であり、攪拌を容易にするために希釈した。50mlのNR ラテックスを150mlの水とともに反応容器の中へ装填し、次いで0.1gのCuSO₄ 開始剤および75gのヒドラジン水和物を装填した。空気をこの反応混合物中へ87ml/分で注入し、反応器を90℃へ加熱した。3時間の反応中に添加したナルコ2273 消泡剤合計量は0.14gであつた。ゴムの仕上げと分析は20%のオレフィン還元を示した。

実施例 23

実施例22の反応条件を繰返したが、但し、70mlのラテックスを130mlの水と一緒に反応器へ装填した。分析は26%のオレフィン還元を示した。

実施例 24

実施例23の反応条件を繰返したが、但し、反

応混合物を100℃へ3時間加熱した。分析はオレフィン二重結合の27%還元を示した。

実施例 25

実施例1の反応条件を繰返したが、但し、NBR ラテックスを反応器へ添加する前にピリジン中に溶解した。12mlのNBR ラテックスを200mlのピリジンに溶解し、反応器へ装填し、次いで12gのヒドラジン水和物および0.1gのCuSO₄ 開始剤を装填した。仕上げと分析は82%のオレフィン還元を示した。

実施例 26

反応を実施例25の条件下で実施したが、但し、ジグリム (ジエチレングリコールジメチルエーテル) を溶剤として使用した。分析はまた82%のオレフィン還元を示した。

実施例 27

実施例26の反応条件を繰返したが、但し、セロソルブ (2-エトキシエタノール) アセテートを溶剤として使用した。分析は50%のオレフィン還元を示した。

実施例 28

実施例26の反応条件を繰返したが、但し、モルホリンを溶剤として用いた。ゴムはすべて完全に不溶となりゲル化した。

実施例 29

実施例28の反応条件を繰返したが、但し、50℃の反応温度を用いた。分析は20%のオレフィン還元を示した。

実施例 30

実施例26の反応条件を繰返したが、但し、テトラヒドロフラン (THF) を50℃で溶剤として用いた。30%のオレフィン還元が観察された。

実施例 31

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、過酸化水素を酸化剤として用いた。ガラス反応器に200ml (約0.5モル) のNBR ラテックス、0.10gのCuSO₄ 開始剤、および75g (1.5モル) のヒドラジン水和物を装填した。反応混合物は30%の過酸化水素を室温で滴状で添加しながら攪拌した。この反応の発熱的性質は反応混合物を50-

-55℃へ急速に温度を上げた。反応温度は過酸化水素の滴速度を調節することによつて50-55℃へ保つた。30%過酸化水素の合計54gを2時間半の反応時間の間に添加した。これは約0.5モルの過酸化水素にあたる。反応混合物のアリコート (約2ml) を半時間毎に採取し、凝固させ、乾燥し、NMRによつて分析した。次の表はオレフィン還元量が添加酸化剤量によつて調節できることを示している。

還元時間 (時間)	添加過酸化水素の 合計量 (g)	NMRによる オレフィン還元%
0.5	10	18
1.0	19	22
1.5	28	24
2.0	39	33
2.5	54	47

追加する過酸化水素はオレフィン二重結合のより多くの還元を与える。

実施例 32

反応を実施例25の条件下で実施したが、但し、

特開昭59-161415 (8)

ヒドラジン、金属開始剤および空気の反応はNBRラテックス-ピリジン溶液から隔離されていた。2個の500mlのガラス反応器を相互に近接して設置して酸化されたヒドラジン溶液をNBR溶液へ移すことを容易にした。第一反応器(A)は200mlのピリジン中に溶解した12mlのNBRラテックスを含み、これを攪拌しながら60℃へ加熱した。第二反応器(B)は200mlのピリジン中に溶解した12gのヒドラジン水和物、0.1gの CuSO_4 開始剤および空気分散管を含んでいた。反応器Bを45℃へ攪拌しながら加熱し空気を反応混合物中へ870ml/分で分散させる。反応器Bに空気を15分間分散注入後、この溶液の25mlのアリコート迅速に反応器Aへ移し、これを60℃で攪拌しながら保った。25mlのアリコートを15分毎に反応器Bが空になるまで移した。反応器Aの内容物を継続的に60℃で合計3時間の反応時間の間攪拌した。このNBRの仕上げと分析はオレフィン還元を全く示さなかつた。

実施例 33

反応を実施例31の条件で実施したが、但し、0.1gの FeSO_4 を金属開始剤として添加した。30%の過酸化水素10gを半時間毎に(滴状で)合計で50gの H_2O_2 を添加した2時間半の反応時間の後に、混合物を仕上げ処理し、NMR分析はオレフィン結合の54%の還元を示した。

実施例 34

反応を実施例31の条件下で実施したが、但し、金属開始剤を反応混合物へ装填しなかつた。30%の過酸化水素の10gを半時間毎に(滴状で)合計で70gの H_2O_2 を添加して3時間半の反応時間後に、混合物を仕上げ処理し、NMR分析はオレフィン二重結合の66%の還元を示した。

実施例 35

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、金属開始剤は反応から外した。60℃で3時間の反応後において、ラテックスゴムを凝固し、仕上げ処理して乾燥した。このNBRゴムのNMR分析はオレフィン還元を全く示さなかつた。

実施例 36

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、金属開始剤を反応から外し、系を90℃へ3時間加熱した。NMR分析は分析法の実験誤差内で認むべき還元を示さなかつた。

いくつかの代表的な具体化と詳細を本発明解説の目的で示してきたが、当業熟練者にとっては、各種の変更および修正を本発明の領域から外れることなしになし得ることは明らかである。

特許出願人 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三 (外4名)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.